

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 58211648 A

(43) Date of publication of application: 09.12.83

(51) Int. CI

G01N 27/46 G01N 27/28

(21) Application number: 57094575

(22) Date of filing: 02.06.82

(71) Applicant:

FUJI PHOTO FILM CO LTD

(72) Inventor:

KITAJIMA MASAO SESHIMOTO OSAMU KUBODERA KIKUO YAMAGUCHI AKIRA

(54) ION ACTIVITY MEASURING APPARATUS

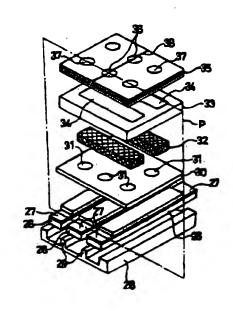
(57) Abstract:

PURPOSE: To enable the measuring of multi-item ion activities with one operation by providing at least one independent porous liquid distribution member on each of a plurality of solid electrode couples having different lon selection layers.

CONSTITUTION: A plurality of solid electrode couples 26 having ion selection layers on the outer most layers are retained and housed in a support frame plate 28 with a partition 29 adapted to fasten the electrodes while electrinically insulating adjacent ones. A water поп-permeating member layer 31 with a hole 3 for feeding liquid to a fixed position on each electrode is provided each on the solid electrode couples and a porous liquid distribution member 32 communicating with different ion selection layers is provided to distribute liquid to the Ilquid feed hole 31. A porous bridge 38 is provided integral on the porous liquid distribution member 32 or a liquid storage tank 34 to achieve an electric conduction between a liquid to be inspected and a standard liquid spotted on the porous liquid distribution member 32 or the liquid storage tank 34

through permeation.

COPYRIGHT: (C)1983,JPO&Japio



(9) 日本国特許庁 (JP)

①特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58-211648

f) Int. Cl.³G 01 N 27/4627/28

識別記号

庁内整理番号 7363-2G 7363-2G ❸公開 昭和58年(1983)12月9日

発明の数 2 審査請求 未請求

(全 26 頁)

60イオン活量測定器具

②特

願 昭57-94575

愛出 願 昭57(1982)6月2日

⑫発 明 者 北島昌夫

朝霞市泉水三丁目11番46号富士

写真フイルム株式会社内

⑫発 明 者 瀬志本修

朝霞市泉水三丁目11番46号富士

写真フィルム株式会社内

⑫発 明 者 窪寺喜久雄

朝霞市泉水三丁目11番46号富士

写真フイルム株式会社内

⑫発 明 者 山口頸

朝霞市泉水三丁目11番46号富士 写真フィルム株式会社内

⑪出 願 人 富士写真フィルム株式会社

南足柄市中沼210番地

砂代 理 人 弁理士 佐々木清隆 外3名

no 140 fi

1. 発明の名称

イオン活量測定器具

2. 特許請求の範囲

(1) 特定イオンに選択的に応答するイオン選択 層を最外層に有する固体電極からなる固体電極対 が配置され、前記電極対にそれぞれ被検液おより 頻準液の供給後に浸透により前記両液間の電気の 導通を選成するための多孔性ブリッジが設けられ でなるイオン活量測定器具において、前記回数 でなるイオン活量測定器具において、前記回数 で対として異なるイオン最大の一方のでは で対して異なるイオンの一方の側の全電極の少なく とも一部を使うようにしてそれぞれ少なくとも1 個すつの独立した多孔性液分配配対が設けられて いることを特定とするイオン活量測定器具。

(2) 前記多孔性液分配心材の前記固体電像化面 する側の表面に、前記固体電優のイオン選択層化 整合する部位に少なくとも前記固体電優に等しい 故の液供給孔が設けられた水不衰逃性部材層が設けられている特許請求の範囲1に記載のイオン活 量測定器具。

- (3) 前記多孔性ブリッジが機雑よりなる懲り糸からなり、前配多孔性液分配部材が機維よりなる 多孔質部材からなる特許請求の範囲1または2に 記載のイオン活量測定器具。
- (4) 前記固体電極対各々が共通の電気絶縁性支 序体の上に分割されて相互に電気的に独立した導 電性金属層、前記金属の水不溶性塩からなる層 お よびその上に共通のイオン選択層が設けられてな る固体イオン選択電極対である特許請求の範囲 1 ないし3 に記載のイオン活量側定器具。
- (5) 前記多孔性液分配部材が前記複数組の固体 電極対のそれぞれの一方の側に1個ずつの独立し て設けられた貯液槽の内部に配置されている特許 請求の範囲1ないし4 に記憶のイオン活量側定器 具。
- (6) 特定イオンに選択的に応答するイオン選択 層を最外層に有する固体電極からなる固体電便対

特開昭58-211648(2)

が配置され、削配電優対化それぞれ被検液をよび 標準核の供給後に浸透化より前記両液間の電気的 導通を達成するための多孔性ブリッジを接触また は接近させうるように構成されたイオン活量側定 器具にかいて、前記固体電極対として異なるでは 選択層を有する複数組の固体電極対が配置され でかり、前記複数組の固体電極対のそれぞれの一 方の側の全電極の少なくとも一部を積うようにし てそれぞれ少なくとも1個ずつの独立した多孔性 液分配部材が設けられていることを特徴とするイオン活量測定器具。

(7) 前記多孔性液分配部材の前記固体電極に面する調の表面に、前記固体電極のイオン選択層に整合する部位に少なくとも前記固体電極に等しい数の液供給孔が設けられた水不浸透性部材層が設けられている特許請求の範囲もに記載のイオン活量側定器具、

(8) 前記多孔性液分配部材が減維よりなる多孔質部材からなる等許請求の範囲もまたは7 に記載のイオン活量側定器具。

テンシオメトリカルに測定するための固体状イオン選択電極(以下、固体電極と呼ぶこともある。) よりなり、且つ同一被検液中の異なるイオン種のイオン活量を1回の操作で同時にまたは順次に測定できるイオン活量測定器具に関する。

(9) 前記固体電極対各 * が共通の電気能線性支持体の上に分割されて相互に電気的に独立した導電性金属等、前記金属の水不溶性塩からなる層をよびその上に共通のイオン選択機が設けられてなる固体イオン選択電極対である特許請求の範囲もないし8 に配数のイオン活量測定器具。

世間 前記多孔性核分配部材が前記複数組の固体 電極対のそれぞれの一方の偶に1個ずつの独立し て設けられた貯液槽の内部に配置されている等許 請求の範囲6ないし9に記載のイオン活量測定器 4.

(II) 前記多孔性ブリッジが複雑よりなる撚り糸からなる特許請求の範囲もないし1 G に記載のイオン活量側定器具。

3.発明の詳細な説明

本発明は、液中の特定イオン農産車いはイオン 活賃を測定するのに有効な器具に関する。特に生 初の体液中の水性液、すなわち血液、血清、りん ば液、ずい液、尿などのイオン濃度違いはイオン 活量(以後、イオン活量とのみ配取する。)を非

一般に絶縁性支持体上に金属層、放金属層の金属と同種の金属の水不善性塩層、水不善性塩層と共適の除イオンをもつ水善性塩を香擦含有する親水性パインダーマトリックスから成る乾燥させた参照電解質層(3機能層積層構造では省かれる)、およびイオン選択層を顧次積層した構造より成つている。また時開昭48~82897号公報では2機能層積積造で導電体をイオン交換物質でコーティングしたイオン選択電極も開示されている。

とれらイオン選択電極を用いてイオン活量を加 定する器具として、電極を三つ並べた電極対応配 置し、とれら電極上に電極を連絡するようにして 設けられた電気的導通を達成するための毛細管 象ブリッジ(以後、単にブリッジと呼ぶ。)と の成る器具が知られている。この器具を用いた側 で方法は被検液 かよびその標準をそれぞれ電極 面の定位質に点着することでブリッジを介しし 面にイオン流を生じ、電極間に起きる示差電に行 われる。即ち電極面上に点着された容被は を われる。即ち電極面上に点着された容被は

特開昭58-211648(3)

面を偏らすと同時に電框面上に設けられたブリッ ジ内を毛細管現象により拡散して拡がり、やがて 両被は薄い連絡界面において相互に接触する。と れによつて、電気的導通が達成されて両電極間電 位が側定可能となる。ととで、イオン選択電極は 特定イオンに対して選択的に応答するイオン選択 膜をその最外層に有する。このイオン選択膜は、 一般にイオンキャリヤの蘑液を含む重合体バイン ダーないし支持体からなつていて、イオンキャリ ヤおよびその密媒を選択することにより各種のイ オンに特異性を有する膜を設計することができる。 このことは、例えば血清中のNa[⊕], K[⊕], Ca^{2⊕}, Cℓ[⊖], HCO₂[⊖] 等のイオン活量を測定しようとす る場合、それぞれ特定イオン選択層(但し、Cℓ[€] は後述する保護層でもよい。)を有する固体電極 を各々別々に用意しなければならないことを意味

本発明者らは先に異なるイオン選択層を有する 固体電極対を数組並べ、これら電極対上に単一の ブリッジを軟置して一体構造としたイオン活量測 定器具を提案した(昭和57年5月17日付券許 出願、「イオン活量測定器具」)。その発明によ る1実施例を図示して説明すると、第1図はその 平面図、第2図は第1図の【-【線における断面 図である。第1図では前述した特定イオンに選択 性を示す異なるイオン選択膜を有する固体電極 23, 24 および 25 がそれぞれ二個組の対(A 部およびB部)として構成されており固体電極は 第2回に示す通り横層構造よりなつている。即ち 電気絶縁性支持体1上に導電性金属層2、前記金 異層の金属と同種の金属の水不溶塩層3、参照電 解質層4(参照電解質層は省略することができる。) およびイオン選択層5または保護層6を積層した ものである。固体電極23,24および25は第 2 図からも明らかな様に各々独立して電気的に絶 綴されている。更にそれぞれ電極間も完全に絶縁 されている。各電板対は両端に電気接続端子部 13を有し、この電気接続端子部13は固体電極 の一部を形成する金属層(図示せず)が露出し、 これにプローブを介して電位差測定装置(何れも

図示せず)が接続され電種対間の電位差が測定さ れるのである。電気接続端子部13を除く全面は 電極を構成する機能層が更に積層されているので あるが、特に上記した電気接続端子部13を設け ないて全面を同一の積層構造とし、針状のプロー ブを歳外層上より買いて金属層と接触させて電位 を測定することもできる。これら複数の固体電極 対上に単一のブリンジ19が各々電極対を連絡す るように設けられている。ブリッジ19にはそれ ぞれの遺産道の定位置に被検液および標準液を点 着できる点着孔20および22を備え、溶液がこ れら点着孔に点着されると、液はその部分の固体 遺存面を濡らすと共に点着孔内壁よりブリッジ内 に浸み込んで拡散する。プリッジ19の端部11 は多孔性層が目づめされてブリッジ階級から液の 長み出しを防いでいる。前記点着孔は固体電極面 の定位置に蔽を点着可能とすることと、第2図か らも推察できるように液溜の役目も兼ね備えてい る。との様に構成したイオン活量測定器具の各々 直極面に被検放および標準故を点着することによ り、一度に異なる種類のイオン活量を同時に測定できる多項目イオン活量測定器具が提供できた。多項目イオン活量測定器具が提供できた。という、この代オン活量測定器具では必要できた。処で、このイオン活量測定器具ではシート状のブリッジを用いることとの制定器が関連液を各電極面に均一に誘導分配するように構成しているため、両液を各々のち、複数の点着孔に点着される液は同一条件で拡散し、各電極間に均一な接触界面を生じさせることが必要である。

本発明者らは更に研究を重ねた結果、被検液および標準液をそれぞれ一度だけ点着するだけで複数の電極対の表面に各液が供給できる結果、多項目のイオン活量が1操作で測定できる本発明に達した。即ち本発明は更に操作性および機能面(この点については更に该述する)を向上させたイオン活量測定器具である。

本発明の目的は、被検液および標準液を、複数

特開昭58-211648(4)

組の固体電極対のそれぞれの一方の側の全電極の 少なくとも一部を優うようにして設けられたそれ ぞれ少なくとも1個プロの設立した多孔性液分配 部材に点着するだけで、異なるイオン選択層を有 する複数種の電極面の各々に液が供給されて、多 項目のイオン活量を1回の操作で同時にまたは順 次に測定できるイオン活量測定器具を提供すると とにある。

本発明の他の目的は、全血等の粘度の高い被検 被であつても分配かよび液絡の形成が確実になさ れるイオン活量測定器具を提供することにある。 本発明は、

(1) 特定イオンに選択的に応答するイオン選択層を最外層に有する固体電極からなる固体電極対応を取得を設定され、前配電極対応をれぞれ被検液および標準液の供給後に浸透により前配両液間が設定が通を達成するための多孔性ブリッジが設けられてなるイオン活量測定器具においてあるけられてなるイオン活量測定器具においてあり、前記は極極対として異なるイオン選択層を有する複数組の固体電極対が配置されており、前記

多礼性プリッジが少なくとも1個であり、かつ 前記複数組の固体電極対のそれぞれの一方の側 の全電極の少なくとも一部を覆りようにしてそ れぞれ少なくとも1個ずつの独立した多孔性液 分配部材が設けられていることを特徴とするイ オン活量測定器具。

- (2) 前記多孔性液分配部材の前記固体電極に面する側の表面に、前記固体電極のイオン選択層に整合する部位に少なくとも前配固体電極に等しい数の液供給孔が設けられた水不浸透性部材層が設けられている(1)に記載のイオン活量測定器具。
- (3) 前記多孔性ブリッジが機能よりなる撚り糸からなり、前記多孔性液分配部材が機能よりなる 多孔質部材からなる(1)または(2)に記載のイオン 活量測定器具。
- (1) 前記固体間極対各々が共通の電気絶機性支持 体の上に分割されて相互に電気的に独立した導 電性金属層、前記金製の水不等性塩からなる層 およびその上に共通のイオン選択層が移けられ

てなる固体イオン選択電極対である(1)ないし(3) に記載のイオン活量剛定器具。

- (5) 前記多孔性液分配部材が前記複数組の固体電 極対のそれぞれの一方の側に1値ずつの独立し て設けられた貯液槽の内部に配置されている(1) ないし(4)に配敏のイオン活量測定器具。
- (6) 特定イメンに選択的に応答するイオン選択的に応答するイオン選択的に応答するる協体を表外層に有する固体を極からなる協体を被しているのででは、前記電極対により前に可能を受けるための多孔性では、前記のでは、前記のでは、前記のでは、前記のでは、前記のでは、前記のでは、前記のでは、前記のでは、前記のでは、前記のでは、前記のでは、前記のでは、前記のでは、前記のでは、前記のでは、前記のでは、前記のでは、前記のでは、前記のでは、一方の側の全電での少なくとも、1 できるのでは、1 できるのでは、
- (7) 前記多孔性散分配退材の前記間体理性に面す

る側の表面に、前記固体電板のイオン選択層に整合する部位に少なくとも前記固体電極に等しい数の液供給孔が設けられた水不浸透性部材層が設けられている(6)に記載のイオン活量測定器具。

- (8) 前配多孔性液分配部材が複雑よりなる多孔質 部材からなる(6)または(7)に配収のイオン活量測 定器具。
- (9) 前記固体電極対各々が共通の電気絶縁性支持体の上に分割されて相互に電気的に独立した導電性金属層、前記金属の水不溶性塩からなる層かよびその上に共通のイオン選択層が設けられてなる固体イオン選択電極対である(6)ないし(8)に記載のイオン活量測定器具。
- (0) 前記多孔性液分配部材が前記複数組の固体電 極対のそれぞれの一方の側に 1 個学つの独立し て設けられた貯蔵槽の内部に配置されている(6) ないし(9)に配載のイオン活量測定器具。
- (1) 前記多孔性プリッジが複雑よりなる撚り糸か ちなる(6)ないし(0)に記載のイォン活量測定器具。

特牌昭58-211648(5)

更に本発明の好ましい実施腺様として、

- (12) 前記多孔性液分配部材が前記複数組の固体電 極対と前記多孔性プリッジの間に設けられてい る(!)ないし(!)に記載のイオン活量測定器具。
- แ3 前記貯液槽を有する液溜用部材と、前配貯液槽を被うように設けられる上蓋とが一体成型よりなる(1)ないし(12)に記載のイオン活量測定器具。
- (14) 前記多孔性ブリッジが無融着可能な有機合成ポリマー機維からなる数り糸である(1)ないし(13) に記載のイオン括量側定器具。
- (15) 前記有機合成ポリマー繊維がポリアミドである(14)に記載のイオン活量測定器具。
- (16) 前記多孔性液分配部材が親水性の天然繊維または少くとも親水性表面を有する有機ポリマー 繊維からなる糸を用いて織られた空隙を有する 織物である(1)ないし(15)に記載のイオン活量測定 器具。
- (17) 前記多孔性液分配部材が包帯布、ガーゼ、寒冷紗、かや用織物からなる群から選ばれた織物である1160に記載のイオン活量測定器具。

ud 前記水不浸透性部材層が粘着性接着テープで あることを特徴とする(i)ないし071に配数のイオ ン活量測定器具。

本発明のイオン活量測定器具の特徴は、前述の 複数の固体電極対に単一のプリッジを設けた多項 目イオン活量測定器具において液(被検液および 標準核それぞれ)の分配と電気的導通達成のため の液絡(ブリッジ)の形成の両機能を毛細管現象 を示す多孔性材料1個を共通に用いて達成したの に対し、液の分配とブリッジの形成のための多孔 性部材の機能を構成的化分離した点にある。液の 分配とブリッジの機能を分離したことにより、全 皿に代表される分配が困難である等の種々の問題 を有していた被検液体を確実に、かつ容易を操作 でその中に含まれる特定のイオン成分の活量の副 定が可能になつた。また本発明の技術の開発によ り被検液および標準液それぞれの1回の供給操作 により複数種のイオン選択関係の資際質位を作動 させ側定することが始めて可能になつた。

以下、図面を用いて本発明をさらに発制に説明

する。

第3図は本発明のイオン活量測定器具の1具体 化例を示す斜視概念図である。26は最外層にイ オン選択層を有する対構造に構成されたフイルム 状固体電極対(固体電極を構成する各層は図示し ない。)、27は前記対構造の固体電極対の両端 に各々設けられた電気接続端子部、28は前記の 固体電極対を複数組(それぞれの電極対はそのイ オン選択層が異なる)並べて保持収納する支持枠 板で、隣り合う電極対を電気的に絶縁すると共に 電極対を等間隔に固着する仕切り部29を備えて いる。30は前記固体電極対の表面を均一に被り ように貼着された水不浸透性部材層、31は前記 水不浸透性部材層に設けられ各々電極面上の定位 置に液を供給可能とし且つ液を留めおく液供給孔、 32は異なるイオン選択層を有する電優に対応す る領域を連絡し前記被供給孔31に被を分配する 本緊明に特徴的を認材である多孔性液分配部材で 前記複数組の固体電極対と後述の多孔性プリッジ との間に設けられる。33は被検液および標準液

を貯液する複数組の固体 有極対のそれぞれ一方の側に1個ずつ独立して設けられた2つの貯液槽34を備えた液補用部材で前記支持枠板28とにより本器具を屈曲不能に構成する。前記貯液槽34には前記多孔性液分配 気が内蔵されている。また貯液槽34は図示するような方形に限定されるものでなく、各液供給孔31を連絡し且つ液の分配を阻害しない形状のものであれば何れの形状でもよい。

本発明の1つの想様は、前記2つの多孔性液分配部材32または貯液槽34上で、多孔性液分配部材または貯液槽に点着された破検液及び標準液を浸透により連絡して両液間の電気的導通を達成するための多孔性プリッジ38が一体化して設けられたイオン活量測定器具であり、本発明の他の観様は、前記2つの多孔性液分配部材32または貯液槽34に被検液及び標準液をそれぞれ供給後、両液間の電気的導通を達成するための多孔性ブリッジ38を接触または接近させるように構成されたイオン活量測定器具である。

排酬昭58-211648(6)

て相互に電気的に独立した導電性金属層、前記金属の水不高性塩からなる層かよびその上に共通のイオン選択層が設けられてなる固体イオン選択電極対で、この単一の電極によれば各電極間の距離は従来公知のイオン活量測定器具にかける独立した2枚の電極を配置した電極対に比べて飛躍的に小さくでき、被検液の分配距離やブリッジや分配の為の核量もまた飛躍的に小さくできる利点がある。

本発明の実施に当つては、各電極膜は共通の支持体上に構成された、実質的に単一の電極である ことが望ましい。その具体例は特顯昭57-40398号に記載されている。即ち、固体電極 対各々が共通の電気絶縁性支持体の上に分割され

目の荒い黒材が好ましい。 黒材の目が細かいと液供給孔31上に液膜を作ることとなり、液が液供給孔31内に入り込み難い。

また液供給孔31内の空気の存在により液の供 給孔内への浸入を難しくしている。との空気を抜 くために貯液増34を被り上蓋35に複数の空気 抜き孔37を設けて矢印Bのように空気を抜いて いる。このようにして貯液槽34に貯えられた各 液は多孔性液分配部材る2により各遺産に分配供 給される。一方点着孔36を連絡するプリッジ(第7図では図示せず。)により液Aはイオン液を 生じ各種種対間に閉回路を形成し各々電極対間に 示差電位を生じる。とれを電位差測定装置(図示 せず)によりそれぞれの電板対の電気接続端子部 27(第5図で巡示する)に接続して、1疊作で 異なるイオンのイオン活量を同時にまたは順次に 側定するのである。なお、液供給孔を通して各電 使に供給される液量は10 uℓ~20 μℓの範囲で ある。

固体電極は後述する従来公知の方法により作る ことができる。支持枠板28は電気絶線性を有し、 ある程度の硬質と好ましくは加工の容易を材料で あれば良く、固体電極を形成する絶縁性支持体層 と同様にセルロースアセティト、ポリエチレンテ レフタレート、ピスフエノールAのポリカーポネ ート,ポリスチレン等のポリマーからなるシート または板、ガラス板、セラミツク板、または紙で 構成できる。水不浸透性部材層30は粘着性両面 接着テープを用い電価26と液溜用部材33を貼 着している。他に接着剤を用いた層として構成す ることもできる。多孔性散分配部材32はポーラ スで空気が抜けて液の移送が容易な親水性の天然 領維または少なくとも親水性表面を有する有機ポ リマー機能からなる糸を用いて振られた空隙を有 する職物で、好ましくは包帯布、ガーゼ、合成ポ リマー機能、麻のかや地、寒冷砂、鉛更に親水化 処理を施したグラスフアイバ、石棉等も用いる事 ができる。液溜用部材33は貯蔵槽34を形成す るために比較的大きな孔が打抜成型されたポリス

本発明を実施するための説明的な例を述べる。

特際昭58-211648(ア)

チレン、プラスチツク等で、好ましくは酸化チメ ン徽粉末等を提入させて不透明に構成されている (後述する理由による)。上蓋35はポリエテレ ンテレフタレートフイルムろりと、その両面に貼 **兼された粘着性両面を着テープる8との3層構造** よりなり、各層を貫いて1組の点着孔36および 複数の空気抜き孔37が設けられている。点着孔 3 6 および空気抜き孔 3 7 の口径は例えばる 騙と して設けるが、しかし1組の点着孔36から複数 の電極而に供給出来る充分な被量(1つの電極面 に10 ne~20μe)が供給されるので更に口径 を大きく構成してもよい。一方、空気抜き孔37 も本側よりも小さく或いは更に多数設けてもよい。 本例では上藁35上に微維よりなる撚り糸状プ リッジ(以後、単に糸ブリッジとする。)が設け られる構成としたが、好ましくはる層構造の上着 の何れかの中間層間に内散するように設けるのが、 点薄される液との接触を確実にしてよい。また本 発明の一態様は、多孔性プリッジとして有機合成 ポリマー機能よりなる撚り糸で、撚り糸としては

ポリアミド(ナイロン),絹が好ましい。前記上 書35と液剤用瓶材33の具体的製造例として第 8 図に示すように複雑用部材と上書を1体の部材 40としてモールド形成できる。この印材は最面 に1組の点着孔36と複数の空気抜き孔37を有 し、また2つの点着孔を連絡するV字標41を備 え、前記▽字傳41の底部に撚り糸状のブリッジ 38が埋め込まれるように設けられている。前記 モールド部材40の内部には前述したように2つ の貯板槽34を有し、前配点着孔36と空気抜き 孔37が貯蔵槽34に連通している。貯蔵槽34 内には前述の通り多孔性液分配部材る2が設けら れている。好ましくは前記V字溝の底部は多孔性 液分配部材に接触して設けられていることがよい。 とのように複雑用部材と上蓋および糸ブリッジを 一体構造に構成するととで製造工程が簡略化でき る。

また、本明細書では多孔性プリッジに複雑より なる撚り糸状のプリッジを用いたが、本発明はこ れに限定するものでなく従来公知の全べての毛細 者ブリッジを用いることもできる。例えば、本発 明者らによつて既に提案された混抄紙よりなるも のも用いることが出来る(特顧昭56-112030号)。 本明細書中記載の撚り糸状プリッジを用いること は、優み込む液の拡散を 1 方向に限定でき、しか も点着板量が少なくてすむメリットを有するが、 特に重要なことは粘度の高い春液、例えば全血に も用いることが出来ることである。更にまた本発 明のように多孔性液分配部材または貯液槽或いは 点着孔を構成することで外部プリッジが可能とな る。即ち上述したような何れかの被褶手段が講じ られているので商点着後興液間を連絡するように 多孔性プリッジを架けて電気的導通を達成するこ とができる。この場合に用いる多孔性ブリッジと しては、例えばコ字型の支持部材に強つた機能よ りなる撚り糸または戸砥があげられる。さらに別 の例として特un昭57-69933号明細書に開示

されているような多孔性ブリッジを有する種形の 部材が開閉可能にとりつけられているイオン活量 側定器具があげられる。また本発明による態様と して構成した複智用部材33要面の上重35は必 ずしも設けなくてもよい。しかしそのような場合、 貯液槽内の液が蒸発し易いことに加えて液が全血 のような場合には美麗的観点からも好ましいもの でない。

本発明を構成する他の態標として多孔性液分配 部材で液智用部材を兼ねたものも考慮できる。即 ち第9回に示すように前述した多孔性液分配部材 として用いられるような繊維材を用いて貯液槽を 形成する枠組46を目づめにより構成して液の がりを防いだ部材47を用いることが出来る。目 づめは熱酸層、ホットメルト型接着剤、硬化性の 酸水性インクを用いる口とによっても同様 の目的を達成することができる。

本発明に用いられる固体電極は従来公知の方法、 例えば特顯昭57-40398号に開示したのと同

特開昭58-211648 (8)

様手段により作ることができる。即ち適当な電気 絶縁性支持体、例えば高分子物質シートまたはフ イルム上に導電性金属薄層を設ける。薄層の形成 には真空蒸着法,無電解メツキ法等を用いること が出来る。支持体は一般に約100 μm ~約500 μm の厚さで表面が平滑なものが望ましい。薄層は銀、 白金、パラジウム、金、ニッケル、鍋、アルミニ ウム、インジウム等の導電性を有し、空気中で安 定なものを用いることができる。この金属薄層の 端部に電気接続端子部を設ける場合には、更に積 層される層に対しマスキングを行なう。

マスキング手段として、公知のレジストを塗布してマスクする方法、「Research Disclosure」誌
† 19445 (1980年6月号) K 開示されている
アルカリで除去できる液状レジストを塗布してマスクする方法、特開昭 56-33537号公報に開示されているニッケルまたはクロムの厚さ 5 nm
ないし 20 nm の蒸着薄膜を散けてマスクする方法、パラジウムの厚さ 1.5 nm ないし 15 nm の蒸着薄膜をはインジウムの3 nm ないし 2 0 nm の蒸着

薄膜を設けてマスクする方法、被膜形成能を有し 乾燥後の被膜制雕性を有する液状レジスト、例え ば、フロンマスク®(ポリ塩化ピニルを主成分と する液状レジスト。古藤産業製)等が用いられる。 電気接続増子部をマスキングした金属薄層はその 残余の部分の表面を必要に応じその金属の水不器 性塩に変えられ、又はその金属の水不溶性塩層を 金属薄層の上に設ける。この水不呑性塩は金属が 銀の場合代表的には当該金属層の金属のハロゲン 化物すなわち、ハロゲン化銀で、例えば当会屋層 を酸化剤(及び酸化剤にハライドイオンが含まれ ない場合はハライドイオン)含有組成物で被覆又 は処理する。ロール被機、浸漬、積層又はプラッ ツ被覆のような慣用方法により、酸化剤を銀へ適 用することができる。酸化剤は酸化剤含有酸溶液 (たとえば塩酸)のような唇液中に存在させるこ とができる。

有用な酸化剤には、 $KC_{rO_3}C\ell$ 、 $K_3[F_e(3+)(CN)_6]$ 、 KM_{nO_4} 、 $K_2C_{r_2O_7}$ 、 NH_4VO_3 、 $(NH_4)_2(Ce(4+)(NO_3)_6]$ 、 および $F_e(3+)_2(OOC-COO)_3$ がある。好ましい飲

化剤は $KCrO_3C\ell$ 、 $K_2Cr_2O_7$ 及び $K_3(F_e(5+)(CN)_6)$ である。酸化剤を組み合わせて用いることもできる。

「Handbook of Chemistry and Physics」、50 th Edition The Chemical Rubber Company、1969年発行、第D109-114頁に、本発明に有用な酸化剤に関して更に詳しく記載されている。

用いる酸化剤の量は生成させるハロゲン化銀層の厚さに依存して可変であるが、好ましくは適用量は 0.0 1~2.0 g/m³ である。 ハロゲン化銀層として形成させるハロゲン化銀としては塩化銀、 美化銀、 沃化銀がある。また電気分解法、更になた時開昭 5 2~1 4 2 5 8 4 号によれば、他の態様が開示されたいる。即ち有用な金属/金属塩要素は、 写真フィルムの製造に常用される技法を用いて製造できる。ポリエチレンテレフタレート支持に 超な塩化銀ーゼラチン乳剤の層を通常の塩化 の塩化 銀造技法により 塗布し、 次いでその塩

銀層を白黒現像液中で室温白光条件下で5分間現像し、この層を充分水洗し乾燥した後、前配の如く塩化銀乳剤でオーパーコートする方法がある。これら何れかの方法でハロゲン化処理された電極膜の上に必要に応じて電位安定化のための参照電解質層が従来公知の方法で設けることが出来る。 参照電解質層の形成については、特開昭52-142584号、米国特許第4,214,968号および 特開昭57-17852号明細書に開示の技術を用いることが出来る。

イオン選択層は、特定のイオンを選択透過することができる層で、このイオン選択層も、従来公知の方法で設けることができる。例えば、イオンキャリャーを軽鉄に容解させたものをパインダー格液中に塗布、乾燥させる。イオンキャリャー過度は、一般に 0.0 5 g~10 g/m²、イオン選択層の厚さは、約3 gm~約125 gm、好ましくは5 gm~50 gmである。

本発明に用いられるイオン選択電極は被検液 および標準液体がともに水性液体であるので、イオ

特開昭58-211648(日)

ン選択層は水不溶性でなければならない。イオン 選択層は水不溶性であれば親水性でも酸水性でも よいが、好ましくは酸水性である。

本発明における固体電極を構成する物質としては、この分野において公知の電響に使用されているものと同じ物質を使用することができる。

イオン選択層として最も典型的なものは、イオンギャリヤー、イオンギャリヤー各族および疎水性有機パインダー(または、疎水性有機パインダーからなるマトリクス)から成るものである。イオンギャリヤーとしてはパリノマイシン、環式ポリニーテル、テトララクトン、マクロリドアクチン、エンニナチン群、モネンシン類、グラミシジン類、ノナクチン群、テトラフエニルポレート、環式ポリペプチド等がある。

イオンキャリャー啓媒としてはプロモフェニルフェニルエーテル、3-メトキシフェニルフェニルエーテル、4-メトキシフェニルフェニルエーテル、ジメチルフタレート、ジオクチルフェニルホス

フェート、ビス (2-エチルへキシル) フタレート、オクチルジフエニルホスフェート、トリトリルホスフェート、ジブチルセパケート等がある。

東水性有機パインダーとしては増展を形成し待る
東水性の天然又は合成高分子、例えば、セルロースエステル、ポリ塩化ピニル、ポリ塩化ビニル
デン、ポリアクリロニトリル、ポリウレタン、ポリカルポネート、塩化ピニル、酢酸ビニルコポリマー等がある。

イオンキャリヤー、イオンキャリヤー搭牒、線水性有機パインダー、およびそれらからなるイオン選択層は、特開昭 52-142584、米国特許第4053381号、同第4171246号、同第4214968号各明細書および「Reseach Disclosure」結構文編16113(1977年9月号)に記載の物質および技術を用いることができる。

イオン選択層の材料として、イオン交換体を使用することもできる。イオン交換体を用いる場合 には、イオン交換により、イオン含有各液中のイ

オン活性変化により生じた**電位差応答を側定す**る ことになる。

イオン交換体は、カチオン性、アニオン性のいずれであつてもよい。本発明に使用しうる適当なイオン交換体及びこれらを用いるイオン選択層の 形成は、特開昭 48-82897 (特公昭 52-47717)に詳述されている。

層として設けてもよい。本明細書ではこの被検イ オン透過性の保盤層もイオン選択層に含める。

以上のようにして製造された個々の単電極をそ れぞれ2個からなる電艦対として用いることがで きる。この2個からなる電極対における電気化学 的特性は同一物体である事が重要である。本発明 の好ましい一実施鹽様として、前述した本発明者 らによる特臘昭57-40398号で提案された方 法により簡単に同一物性の電極対が構成され、し かも特別の絶縁化処理手段を講じる必要のない電 極対が構成できる。即ち、当該発明によれば、絶 縁性支持体に積着される電極構成層において、好 ましくはその最外層形成前に当該層上より金属層 を分断するスクラッチ処理を行なう事により電極 対を構成するものである。このスクラッチはナイ フ等の鋭利な刃物を用いて簡単に行なうことがで き、しかも分断された金属層間(電極間)の絶縁 は完全に選成でき、更に連続する量外層を被覆す ることにより所謂外部プリッジングによる疏下液 からも促進された対構造の業務が待られるのであ

特開昭58-211648 (10)

る。

このようにして形成された電極を 1 チップ毎に 散断し異なるイオン選択層を有する固体電極を支 特幹板に埋め込み、 液供給孔が打抜かれた両面テ ープを貼着し、 多孔性液分配部材を内原し上蓋と 一体形成された液溜用部材を 1 器具毎に貼着して 本発明のイオン活量測定器具を製造することが出 来る。

本発明は1度の被検報および標準核の点着だけで同時に異なる種類のイオン活量が創定でき、しかも糸ブリッジを用いた場合には粘度の高い被検 液の測定をも可能としたイオン活量測定器具である。

以下、本発明による実施例を記載する。 実 施 例 1

厚さ180 μm のポリエチレンテレフタレート (PET)フイルムに、厚さ5000 Åの銀層を蒸着した連続蒸着膜を作り、幅28 mm、長さ1.8 m に切断した。このフイルムの中央に戻さ70 μm の課をナイフの先端によつて切り込んだ。その両端3 mm

づつを塩化ビニルー郵酸ビニル共重体のトルエンーメテルエテルクトン混合格剤格液(制機除去可能な被膜形成性マスク用液状レジスト)を施布乾燥し、厚さ30 kmの保健膜を設けた。このものを塩酸60 mmote/ℓ、重クロム酸12 mmote/ℓを含む酸化ハロゲン化処理液中にて、30℃で90秒浸慣処理後、水洗乾燥し固体フイルム状 Ag/AgC/電電を作製した。

次に塩化ビニルー酢酸ビニル共重合体(ユニオンカーバイド社製 VYNS) 0.9 g, メテルトリオクチル アンモニウムクロリド (同仁栗化製カブリコート) 135g, ジドデシルフタレート 0.05gをメチルエチルケトン 5.9 に容解した溶液をつくり、上記の固体フイルム状電極の ASC & 層上に 歯布乾燥、厚さ25 μm の塩素イオン用 選択膜層を形成した。

次に両端部に重布されているマスク層を静かに はぎとり録素着面からなる電気接続端子部を露出 させた。このものを巾も魅づつの大きさに切断し、 塩素イオン側定用固体フィルム状電径を作製した。

実施例 2

実施例1の塩素イオン用選択膜にかえて、 VYNS 0.9年、パリノマイシン33号、ジオクチルフタレート17年、メチルエチルケトン5年を用いてカリウムイオン用のイオン選択層を形成した。膜厚は30μm になるように調整した。他は実施例1と同様にして、カリウムイオン測定用遺体体フイルム状電優を作製した。

実 施 例 3

実施例1の塩素イオン用選択腰にかえて、VYNS 0.9 g, メチルモネンシン0.4 g, ジオクチチルセパケート18 g, メチルエチルケトン5 gを塗布板としてナトリウムイオン用のイオン選択層を形成した。腰厚は25 μmとなるように調整した。他は実施例1と同様にして、ナトリウムイオン側定用固体フイルム状電源を作製した。

実施例 4

実施例 $1 \sim 3$ と同様の方法によつて $Na^{(+)}$, $K^{(+)}$ 及び $C\ell^{(-)}$ イオン用のスクラッチを施した一体型の固体電極膜を作数した。第 3 図に示すようなタテ

28mm, ヨコ24mmの加熱成型したハイインパクトポリスチレン製支持枠板28の上に幅6mm, 長さ28mmに切断した3種類の固体フイルム状電極を配置した。

これとは別に第3図33及び35に示すような、 プラステンク枠を作製し両面接着テープにて接着 した上量を作製した。幅4.5 mm, 長さ18mmの医 採用ガーゼ片を上重中の貯蔵槽34中に挿入し標 準用及び被検用の各3個の試料点着孔及び空気板 き孔を均一に獲う形で配置した。

次にも個の液供給孔をあらかじめ打ち抜いた両面デープを点着孔、空気抜き孔と位置を合せつつ上垂の裏面の全面(但し、上垂の4つのコーナーは除く)に貼り付けた。次に上垂の表側、中央に、ナイロンのより糸からなるブリッジを張り付け、その両端を加熱したコテで融着、固定した。

次に、上省最面の両面テーブの雕型紙をはぎとり、上置上の固体フイルム状電板に対して第3回 に示した状態で配置し、圧着固定した。最後に上 量の4角の部位で、上強と下骨とを超音波にて無 希融接着して N_a $\stackrel{oldsymbol{oldsymbol{\Theta}}}{\bullet}$ K $\stackrel{oldsymbol{ol$

実施例4の方法によつて作製したイオン活量制定器具を用いて、コントロール血情中のNa⁽¹⁾、K⁽¹⁾、Ce⁽²⁾に基づく電位制定を行つた。標準被としてはパーサトール(VERSATOL[®])を用い、被検液としてパーサトールAAを、実施例4の方法により作製したイオン活量制定器具の中央点着孔に各60 All をそれぞれ1回供給した。オリオン社モデル901型イオンアナライザーにて、25℃、2分後の示差電位を制定した。結果は第1表に示した通りであつた。

寒 施 例 6

へパリン リチウムを抗殺固剤として採血した ウサギの全血 60 u e を被検報として実施例 5 と 同様にして中央点着孔に1回供給し2分後の示差 電位を実施例 5 と同様の方法によつて側定した。 結果は第2 表 A の通りであつた。

更にこのウサギ全血を遠心分離して、赤血球を

同様にしてイオン活量測定器具を作製した。

実施例 5 と同様にしてコントロール血槽中の N_a ⁽⁺⁾、K⁽⁺⁾、C⁽⁻⁾イオンについて実施例 5 と同様な結果が待られた。

実施例 8

実施例5の医療用ガーゼにかえてラピアエス (テイジン製トリコット)を分配布として用いた はかは実施例4と同様にしてイオン活量劇定器具 を作製した。

実施例 5 と同様化してコントロール血信中の $N_a^{(+)}$, $K^{(+)}$, $C_a^{(-)}$ イオン化ついて実施例 5 と同様な結果が得られた。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明者等によつて先に提案した多項目のイオンのイオン活量測定器具を示す平面図および第2図はその断面図、第3図は本発明による 1具体化を示す針視数念図および第4図はその断 面図、第5図は本発明の1具体化例による測定の 様子を説明する拡大図、第6図は本発明の1個様による部分針視図、第7図は本発明の1期様による部分針視図、第7図は本発明の他の1額様

神開昭58-211648 (11)

沈降餘去して得た血漿を被検液として、実施例 5 と同様にして1回点着による測定を実施した。結 果は第2表Bの通りであつた。

第 1 表

測定	パーサトールA		パーサトールAA	
对象1才人	御定値 ≂V	表示值 = Rq/2	御定値 ×V	表示值mEq/e
Na⊕	- 3.0	126	+ 1.3	151
K⊕	+10.8	7.3	-10.2	3.1
· Cz	+ 2.8	91	- 1.5	108

第 2 表

、、 御定、、 対象イオン 、	副定值 (mBg/l)		
	A (全血)	B (血漿)	
Na⊕	145	147	
K(+)	5.3	5.6	
c <i>į</i> ⊖	109	107	

实 滴 例 7

実施例5の医療用ガーゼにかえて、医療用包帯をノニオン界面后性剤(ポリオキシエチレンノニルフエニルエーテル)で処理した布を分配布(多孔性液分配部材)として用いたほかは実施例4と

による部々斜視図。

26 … 固体電極 27 …電気接続端子部

28 … 支持枠板 30 … 水不浸透性部材層

31 … 液供給孔 32 … 多孔性液分配部材

3.3 … 液溜用部材 3.4 … 貯液槽

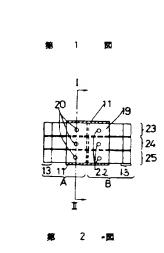
35 … 上蓋 36 … 点潛孔

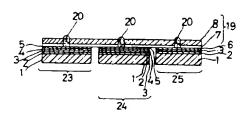
37…空気抜き孔 38…数糸状ブリッジ

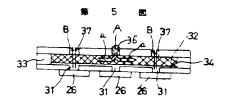
40 …モールド化部材 41…構

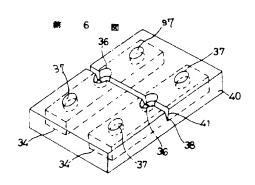
46…目づめ枠 47…多孔性液分配部材

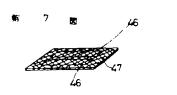
代 埋 人 ・ 弁理士 (8107) 佐 a 木 膚 騒² (ほか3名)

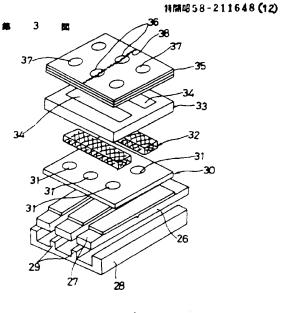


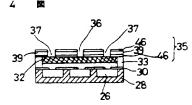












手統補正書

昭和57年9月26日

昭和57 年特許職品 94575 号

名 弥 (620) 富士写真フィルム株式会社

栄光特許事務所 電易(581)—9 6 0 1 (代表)

氏 名 善理士(8107) 佐本木 滑 験 (25 32)

5. 補正命令の日付 自 発

6. 補圧により増加する発明の数 0 ペニー

7. 補圧の対象 (1) 「発明の評職な説明」の値 (2) 「図面の簡単な説明」の機 8. 補正の内容

〔1〕「発明の詳細な説明」の概を下記の如く商正する。

19開昭58-211648 (13)

- 1) 明世書第4頁下から3行目、「血液」」の後 に「血漿」を加入する。
- 2) 同第8頁1行目、「昭和57年5月17日」 の前に「特製昭57-82986号,」を加入する。
- 3) 何第19頁下から8行目、「第6図」を「第4図」と補正する。
- 5) 同第21頁11行目、「第7図」を「第5図」 と補正する。
- 6) 同第21頁下から6行目、「第5図」を「第3図」と補正する。
- 7) 阿男22頁下から2行目、「かできる: 」の 後に「多孔性液分配部材は界面活性剤で処理し たものを用いることができる。界面活性剤とし て好ましいものはノニオン系界面活性剤であり、 好ましい処理方法として多孔性液分配部材を界 面活性剤水溶液に浸漬炭乾燥する方法や分配部 材に界面活性剤水溶液をスプレイ浸乾燥する方 法があげられる。」を加入する。

- 8) 向親22頁下から1行目~親23頁1行目、 「ポリスチレン、プラスチンク等で、」を「ポリスチレン等の前述の絶縁性支持体に用いられるポリマーと同様のポリマーで、」と補正する
- 9) 同第23頁4行目、「…フイルム」の後に 「等の削述の範疇性支持体に用いられるポリマ ーと同様のポリマー」を加入する。
- 10) 阿第23頁5行目、「テープ38」を「テープ48」と補正する。
- 11) 同第23 頁下から2 行目、「ブリッジとして」の後に「天然繊維または」を加入する。
- 12) 同第23頁下から1行目、「燃り糸」を「収 難」と補正する。
- 13) 阿易 2 4 頁 1 行日、「(ナイロン)、」を 「(ナイロン)原難、」と補正する。
- 14) 向第24頁3行目、「8図」を「6図」と希 正する
- 15) 阿第25頁10行目、「搭股」を「被検」と 補正する。
- 16) 阿第26頁10行目、「ものも考慮できる。」

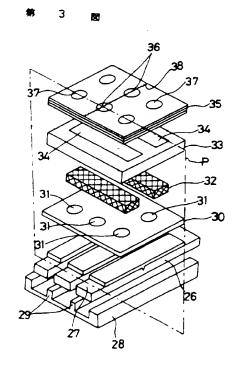
を「ものがある、」と補正する。

- 17) 同第26頁1179 旬、「第9凶」を「第7凶」 と補正する。
- 18) 同第29頁6行目、「本発明」を削除する。
- 19) 間編 4 0 頁下から 2 行目、「…エーテル)」
- の後に「水磁板」を加入する。 (2]「因南水瓜牛;松明」の補で下れの如く楠瓜子。 20) 同第4 1 買下から4行目、「その」の侵に

「その平面Pにおける」を加入する。

- 21) 阿第42 賞 8 行目、「40 ···モールド化部材」 を「40 ···一体の部材」と補正する。
- [3] 图面第3回、第4回、第5回と別級の如く補正する。

以上



持開昭58-211648 (14)

補 正 書

昭和58 年 5 月上0 日

著 杉 和 夫

1. 事件の表示

昭和 5 7 年特許職節 9 4 5 7 5 号

2. 発明の名称

イオン活量測定器具

3. 補正をする者

事件との関係:特許出願人

名 称 (520) 富士写真フイルム株式会社

4. 代 理 人

住 所 東京都千代田区載が開3丁目2番5号 電が関ビル29階 護が関ビル内郵便局 私書箱第49号

栄光特許事務所 電 話 (581)-9601.(代表) 3 %)

氏 名 弁理士(8107) 佐々木

5. 補正命令の日付 自発

- 6. 補正により増加する発明の数 0
- 7. 補正の対象
 - (1) 明細書全文
 - 3 (2)

8. 補正の内容

(1)、(2) 別紙の如く補正する。

12

26

5

1. 発明の名称

39

イオン活量測定器具

2. 特許請求の範囲

(1) 特定イオンに選択的に応答するイオン選択 層を最外層に有する固体電極からなる固体電極対 が配置され、前記電極対にそれぞれ被検液および 標準液の供給後に浸透により前配両液間の電気的 導通を達成するための多孔性ブリッジが設けられ てなるイオン活量測定器具において、前配固体電 極対として異なるイオン選択層を有する複数組の 固体電極対が配置されており、前配多孔性ブリッ ジが少なくとも1個であり、かつ前配複数組の固 体電極対のそれぞれの一方の側の全電極の少なく とも一部を覆うようにしてそれぞれ少なくとも1 個ずつの独立した多孔性液分配部材が設けられて いることを特徴とするイオン活量測定器具。

(2) 前記多孔性液分配部材の前配固体電極に面 する側の表面に、前記固体電極のイオン選択層に 整合する部位に少なくとも前配固体電極に等しい

数の液供給孔が設けられた水不浸透性部材層が設 けられている特許請求の範囲1に記載のイオン活 量測定器具。

- (3) 前記多孔性プリッジが機能よりなる撚り糸 からなり、前配多孔性液分配部材が繊維よりなる 多孔質部材からなる特許請求の範囲1または2に 記載のイオン活量測定器具。
- (4) 前記固体電極対各々が共通の電気絶線性支 特体の上に分割されて相互に電気的に独立した導 電性金属層、前配金属の水不溶性塩からなる層お よびその上に共通のイオン選択層が設けられてな る固体イオン選択電極対である特許請求の範囲 1 ないし3に記載のイオン活量測定器具。
- (5) 前記多孔性液分配部材が前記複数組の固体 電極対のそれぞれの一方の側に1個ずつの独立し て設けられた貯液槽の内部に配置されている特許 請求の範囲1ないし4に記載のイオン活量測定器
- (6) 特定イオンに選択的に応答するイオン選択 層を最外層に有する固体電極からなる固体電極対

符開昭58-211648 (15)

が配置され、前記電極対にそれぞれ被検液および 様準液の供給後に浸透により前記両液間の電気的 導通を達成するための多孔性プリッジを接触また は接近させうるように構成されたイオン活量測定 器具において、前配固体電極対として異なるイオ ン選択層を有する複数組の固体電極対が配置され ており、前記複数組の固体電極対のそれぞれの一 方の側の全電極の少なくとも一部を覆うようにし てそれぞれ少なくとも1個ずつの独立した多孔性 液分配部材が設けられていることを特徴とするイ オン活量測定器具。

(7) 前配多孔性液分配部材の前配固体電極に面する傷の表面に、前配固体電極のイオン選択層に整合する部位に少なくとも前配固体電極に等しい数の液供給孔が設けられた水不浸透性部材層が設けられている特許請求の範囲 6 に配載のイオン活量測定器具。

(8) 前配多孔性液分配部材が維維よりなる多孔 質部材からなる等許請求の範囲 6 または 7 に配敷 のイオン活量測定器具。

をポテンシオメトリカルに測定するための固体状イオン選択電極(以下、固体電極と呼ぶこともある。)よりなり、且つ同一被検液中の異なるイオン領のイオン活量を1回の操作で同時にまたは順次に測定できるイオン活量制定器具に関する。

で来技術において、春秋中のイオン活量を測定する器具として、管理面、測定の容易性および製造コスト面等の観点からドライタイプのイオン選択電極およびそれを用いた測定法が広く提案されている。解状または針状イオン選択電極の例として、特開昭48-82897号(米国等許第3,718,569号等に開示のイオン選択電極があげられる。また時開昭48-82897号、特開班52-142584号、米国等許第4053,381号および等開昭57-17851号公銀等で、支持体上に4機能層積層構造の全体を可用のよれている。このイオン選択電極は一般に静録

(9) 前配固体電極対各々が共通の電気絶縁性支持体の上に分割されて相互に電気的に独立した導電性金属層、前配金属の水不溶性塩からなる層およびその上に共通のイオン選択層が設けられてなる固体イオン選択電極対である特許情求の範囲 6ないし8に配載のイオン活量測定器具。

QQ 前配多孔性液分配部材が前配複数組の固体 電極対のそれぞれの一方の側に1個ずつの独立し て設けられた貯液槽の内部に配置されている特許 請求の範囲 6 ないし 9 に配敵のイオン活量側定器 品

01) 前記多孔性ブリッジが乗離よりなる撚り糸からなる特許請求の範囲 6 ないし1 0 に配載のイオン活量測定器具。

3. 発明の詳細な説明 -

本発明は、液中の特定イオン濃度或いはイオン 活量を測定するのに有効な器具に関する。特に生 物の体液中の水性液、すなわち血液、血漿、血清、 りんば液、ずい液、尿などのイオン濃度或いはイ オン活量(以後、イオン活量とのみ記載する。)

性支持体上に金属層、飲金属層の金属と同種の金属の水不溶性塩層、水不溶性塩層と共通の除イオンをもつ水溶性塩を溶解含有する親水性パインダーマトリックスから成る乾燥させた参照電解質層(3 機能磨積磨構造では省かれる)、およびイオン選択層を順次積層した構造より成つている。また特開昭48-82897号公報では2機能層積速で導電体をイオン交換物質でコーテイングしたイオン選択電極も開示されている。

これらイオン選択電極を用いてイオン活量を測定する器具として、電極を二つ並べた電極対に配置し、これら電極上に電極を連絡するようにして設けられた電気的導通を達成するための毛細管別象ブリッジ(以後、単にブリッジと呼ぶ。)いた野り成る器具が知られている。この器具を用いた電池を表しての定位性に点着することでブリッジを介しして電気的導通が達成され、電極間に起きる正確に気力した。即ち電極面上に点着された再核は、

神際昭58-211648(16)

電差面を漏らすと同時に電極面上に設けられたプ リッジ内を毛細管現象により拡散して拡がり、や がて両肢は薄い連絡界面において相互に接触する。 これによつて、電気的導通が達成されて両電框間 電位が測定可能となる。ここで、イオン選択電極 は特定イオンに対して選択的に応答するイオン選 択膜をその最外層に有する。このイオン選択膜は、 一般にイオンキャリャ、イオンキャリア落鏃、お よび重合体パインダーからなつていて、イオンギ ヤリヤおよびその啓摸を選択することにより各種 のイオンに選択的に応答する膜である。このこと は、例えば血清中の Na^①、K^①、Ca²^②、Cl^②、 HCO3 ^② 等のイオン活量を測定しようとする場合、 それぞれ特定イオン選択層(但し、Ce[©] は後述す る保護層でもよい。)を有する固体電極を各々別 々に用意しなければならないことを意味する。

本発明者らは先に異なるイオン選択層を有する 固体電極対を数組並べ、これら電極対上に単一の ブリッジを載置したイオン活量側定器具を提案し た(特顧昭57-82986号)』その発明によ

る1実施例を図示して説明すると、第1図はその 平面図、第2図は第1図の【-】 縁における断面 図である。第1図では前述した特定イオンに選択 性を示す異なるイオン選択原を有する固体電極 23.24および25がそれぞれこ個組の対(A 部およびB部)として構成されており固体電極は 第2図に示す通り積層構造よりなつている。即ち 電気絶縁性支持体1上に導電性金属層2、前記金 属層の金属と問種の金属の水不格塩層3、参照管 解質層4(参照電解質層は省略することができる。) およびイオン選択層5または保護層6を積層した ものである。固体電便23、24および25は第 2 図からも明らかな様に各々独立して電気的に絶 録されている。更にそれぞれ電極間も完全に絶縁 されている。各電種対は両端に電気接続端子部 13を有し、この電気接続端子部13は箇体電極。 の一部を形成する金属階(図示せず)が露出し、 これにプローブを介して電位差測定装置(何れも 図示せず)が接続され電極対間の電位差が測定さ れるのである。質気接続端子部13を除く全面は

電種を構成する機能層が更に積膺されているので あるが、特に上記した電気接続端子部13を設け ないで全面を同一の積層構造とし、針状のブロー プを最外層上より買いて金属層と接触させて電位 を測定することもできる。これら複数の固体電便 対上に単一のブリッジ19が各々電極対を連絡す るように設けられている。プリッジ19にはそれ ぞれの電極面の定位置に被検液および領華液を点 着できる点着孔20および22を備え、溶液がこ れら点着孔に点着されると、液はその部分の固体 電極面を濡らすと共に点着孔内壁よりプリッジ内 に授み込んで拡散する、ブリッジ19の端部11 は多孔性層が目べめされてブリッジ端縁から液の **浸み出しを防いでいる。前配点着孔は固体電框面** の定位置に液を点着可能とすることと、第2図か らも推察できるように敦煌の役目も兼ね備えてい る。この様に構成したイオン活量制定器具の各々 電極面に被検液および標準液を点着することによ り、一度に異なる種類のイオンのイオン活量を同 時に測定できる多項目イオン活量測定器具が提供 できた。この発明により従来の管理、操作面等の 手間が大幅に改等できた。処で、このイオン活量 側定器具ではシート状のブリッジを用いることに より、電気的導通達成の機能と液の分配、すなわ ち被検散および標準液を各電値面に均一に誘導分 配するように構成しているため、両液を各々の電 便面に短時間に点着しなくてはならない。即ち、 複数の点着孔に点着される液は同一条件で拡散し、 各電極間に均一な接触界面を生じさせることが必 要である。

本発明者らは更に研究を重ねた結果、複検液および標準液をそれぞれ一度だけ点着するだけで複数の電極対の表面に各液が供給できる結果、多項目のイオン活量が1機作で制定できる本発明に達した。即ち本発明は更に操作性および機能面(この点については更に後述する)を向上させたイオン活量測定器具である。

本発明の目的は、被検収および標準液を、複数 組の固体電極対のそれぞれの一方の側の全電極の 少なくとも一部を優うようにして設けられたそれ

神脈昭58-211648 (17)

ぞれ少なくとも1個ずつの独立した多孔性液分配 部材に点着するだけで、異なるイオン選択層を有 する複数種の電極面の各々に液が供給されて、多 項目のイオン活量を1回の操作で同時にまたは順 次に測定できるイオン活量測定器具を提供するこ とにある。

本発明の他の目的は、全血等の粘度の高い被検 液であつても分配および液絡の形成が確実になされるイオン活量側定器具を提供することにある。 本発明は

(1) 特定イオンに選択的に応答するイオン選択層を最外層に有する固体電極からなる固体電極対が配置され、前記電極対にそれぞれ被検液および標準液の供給後に浸透により前配両液間がが気がある。 気的導通を選成するための多孔性ブリッジが設けられてなるイオン活量側定器具において、前記固体電極対として異なるイオン選択層を有する複数組の固体電極対が配置されており、かつ前記複数組の固体電極対のそれぞれの一方の側

- の全電極の少なくとも一部を覆うようにしてそれぞれ少なくとも 1 個ずつの独立した多孔性液分配部材が設けられていることを特徴とするイオン活量測定器具。
- (2) 前配多孔性液分配部材の前配固体電極に面する個の表面に、前配固体電極のイオン選択層に整合する部位に少なくとも前配固体電極に等しい数の液供給孔が設けられた水不浸透性部材層が設けられている(1)に配載のイオン活量測定器具。
- (3) 前記多孔性プリッジが機能よりなる懲り糸からなり、前記多孔性液分配部材が締結よりなる 多孔質部材からなる(1)または(2)に配數のイオン 活量測定器具。
- (4) 前記固体電極対各点が共通の電気絶縁性支持体の上に分割されて相互に電気的に独立した導電性金属層、前配金属の水不溶性塩からなる層およびその上に共通のイオン選択層が設けられてなる固体イオン選択電極対である(1)ないし(3)に記載のイオン活量側定器具。
- (5) 前紀多孔性液分配部材が前配複数組の固体電 極対のそれぞれの一方の観化1個ずつの独立し て設けられた貯液槽の内部に配置されている(1) ないし(4)に配載のイオン活量測定器具。
- (6) 特定イオンに選択的に応答するイオン選択層を最外層に有する固体電極からなる固体電極対 が配置され、前配電極対にそれぞれ被 被 で 機 強 液の供給 後に浸透により前配両 液 被 間 が 標 強 液 で 多孔性 プリッシュ イ と の 後 または接近させらるように 個 本 で 最 な るイオン 選択層を 有する 複数 組の 固体 電 を 対 が 配置されて おり、前 記 複数 組の 固体 電 を 対 が 配置されて おり、前 記 複数 組の 固体 電 を 対 が 配置されて おり、前 記 複数 組の 固体 電 を 対 が 配置されて おり、前 記 複数 組の 固体 電 を 対 の それぞれの 一方の 側 の 全 電 極 の 少な くと も 1 個 で の 独立 し た 多 孔性 液 分配 部 材 が 設 け られ て い る こと を 特 数 と する イオン 活 量 側 定 基 具。
- (7) 前記多孔性液分配部材の前記固体電極に面する側の表面に、前記固体電極のイオン選択層に 多合する部位に少なくとも前記固体電極に等し

- い数の被供給孔が設けられた水不浸透性部材度 が設けられている(6)に配載のイオン活量測定器 具。
- (8) 前記多孔性液分配部材が増維よりなる多孔質 部材からなる(6)または(7)に記載のイオン活量測 定器具。
- (9) 前配固体電極対各々が共通の電気絶験性支持体の上に分割されて相互に電気的に独立した導電性金属層、前配金属の水不溶性塩からなる層およびその上に共通のイオン選択層が設けられてなる固体イオン選択電極対である(6)ないし(8)に配数のイオン活畳測定器具。
- (0) 前記多孔性核分配部材が前記複数組の固体電 複対のそれぞれの一方の偶に1個ずつの独立し て設けられた貯液槽の内部に配置されている(6) ないし(9)に記載のイオン活量測定器具。
- (1) 前記多孔性ブリッジが申離よりなる撚り糸からなる(6)ないし(0)に配載のイオン活量側定器具。 更に本発明の好ましい実施譲機として、
- (12) 前記多孔性液分配部材が前配複数組の固体電

持順昭58-211648 (18)

便対と前記多孔性ブリッジの間に設けられている(!)ないし(I)に記載のイオン活量測定器具。

- (3) 前配貯液槽を有する液榴用部材と、前配貯液槽を被うように設けられる上蓋とが一体成型よりなる(1)ないし(12)に配載のイオン活量側定器具。
- (14) 前紀多孔性ブリッジが無融着可能な有機合成ポリマー繊維からなる撚り糸である(1)ないし(3) に記載のイオン活量測定器具。
- 65 前紀有機合成ポリマー雑雑がポリアミドである04に包約のイオン活量測定器具。
- 前配多孔性液分配部材が裁水性の天然網維または少なくとも親水性表面を有する有機ポリマー繊維からなる糸を用いて織られた空隙を有する繊物である(1)ないし(頃に記載のイオン活量制定器具。
- (IT) 前配多孔性液分配部材が包帯布、ガーゼ、寒冷紗、かや用縁物からなる群から選ばれた織物である(LG)に配載のイオン活量測定器具。
- 08 前記水不浸透性部材層が粘着性接着テープであることを特徴とする(1)ないし(0)に記載のイオ

ン活量測定器具。

本発明のイオン活量測定器具の特徴は、前述の 複数の団体電極対に単一のプリッジを設けた多項 目イオン活量測定器具化おいて液(被検液および 標準散それぞれ)の分配と電気的導通速成のため の被絡(プリッジ)の形成の両機能を毛細管現象 を示す多孔性材料1個を共通に用いて達成したの に対し、液の分配とブリッジの形成のための多孔 性部材の機能を構成的に分離した点にある。液の 分配とブリッジの機能を分離したことにより、全 血に代表される分配が困難である等の種々の問題 を有していた被検液体を確実に、かつ容易な操作 でその中に含まれる特定のイオン成分の活量の測 定が可能になつた。また本発明の技術の開発によ り複検放および標準液それぞれの1回の供給操作 により複数種のイオン選択電極の電極電位を測定 することが始めて可能になつた。

以下、図面を用いて本発明をさらに詳細に説明する。

第3回は本発明のイオン活量測定器具の1具体

例を示す新視概念図である。2.6は最外層にイオ ン差択層を有する対構造に構成されたフィルム状 固体電極対(固体電極を構成する各層は図示しな い。)、27は前配対構造の固体電極対の両端に 各々設けられた電気接続端子部、2.8は前配の固 体電極対を複数組(それぞれの電極対はそのイオ ン選択層が異なる)並べて保持収納する支持枠板 で、隣り合う電極対を電気的に絶縁すると共に電 極対を固着する仕切り部29を備えている。30 は前記固体電極対の表面を均一に被うように贴着 された水不浸透性部材磨、31は前配水不浸透性 部材層に設けられ各々電極面上の定位置に液を供 給可能とし且つ被を留めおく液供給孔、32は異 なるイオン選択層を有する電極に対応する假娘を 連絡し前配液供給孔31に液を分配する本発明に 特徴的な部材である多孔性液分配部材で前配複数 組の置体電極対と後述の多孔性プリッジとの間に 設けられる。33は被検液および標準液を貯蔽す る複数組の固体電極対のそれぞれ一方の側に1個 ずつ独立して設けられた2つの貯液槽34を備え

た液溜用部材で前配支持枠板2 8 とにより本器具 を屈曲不能に構成する。前配貯液槽3 4 には前配 多孔性液分配部材3 2 が内蔵されている。また貯 液槽3 4 は図示するような方形に限定されるもの でなく、各液供給孔3 1 を連絡し且つ液の分配を 阻害しない形状のものであれば何れの形状でもよ

本発明の1つの腹様は、前配2つの多孔性液分配部付32または貯液槽34上で、多孔性液分配部付または貯液槽化点着された被検液及び標準液を浸透により退路して両液間の電気的導通を達成するための多孔性ブリッジ38が一体化して設けられたイオン活量制定器具であり、本発明の個の腹様は、前配2つの多孔性液分配部付32または貯液槽34に被検液及び標準液をそれぞれ供給後、両液間の電気的導通を選成するための多孔性ブリッジ38を接触または接近させるように構成されたイオン活量制定器具である。

更に、本発明による好ましい態様として、前記 被御用部材33上に上蓋を設けたものである。即

特開昭58-211648 (19)

ち上番35は前配液溜用部材33の上面全体を被 りように設けられた上番で、各々貯液槽34に被 を点着可能とする1組の点着孔36と複数の空気 抜き孔37を有している。これら点着孔36おお び空気抜き孔37は好ましくは下側に配置される 被供給孔31上の整合する位置に設けられること が望ましい。上番35には更に前配点着孔36間 ルにより多孔性が目づめされた有機合成ポリール を連絡し両端が熱シールまたは接着剤によるシール が進よりなる数り糸状の前述した多孔性のプリリン のようなと、第4回の ができる。第4回に かまたの ができる。第4回に があるとのする ができる。第4回に があるとのする ができる。第4回に といると といてといてといてという。

本発明の実施に当つては、各電極膜は共通の支持体上に構成された、実質的に単一の電極であることが望ましい。その具体例は特顧昭 5 7 - 4 0 3 9 8 号に記載されている。即ち、固体電極対各々が共通の電気絶縁性支持体の上に分割されて相互に電気的に独立した導電性金属層、前記金属の水不溶性塩からなる層およびその上に共通の

イオン選択層が設けられてなる固体イオン選択電極対で、この単一の電極化よれば各電極間の距離 は従来公知のイオン活量制定器具における独立した2枚の電衝を配置した電極対に比べて飛躍的に 小さくでき、 被検液の分配距離やブリッジや分配 の為の被量もまた飛躍的に小さくできる利点がある。

以上のように構成されたイオン活量測定器具を 用いてイオン活量を測定する方法は、上蓋35℃ 設けられた1組の点着孔36℃例えば50μℓ~ 60μℓの全血と、同量の標準液をそれぞれ点着 する。第5図に本発明の器具の拡大図をそれぞれ点着 する。第5図に本発明の器具の拡大図の貯蔵槽34 に内蔵して設けられた液を別の部材32にに り急激に吸収され貯液を引して電極のように拡散し移送される。多孔性液分配部 材32は保液力以上の液を有して電極の26上に 液を分配する。処でこの多孔性液分配部材32は 目の荒い素材が好ましい。素材の目が細かい、液 供給孔31上に液膜を作ることとなり、液が液供

給孔31内に入り込み難い。

また液供給孔31内の空気の存在により液の供 給孔内への侵入を難しくしている。この空気を抜 くために貯液槽34を被う上蓋35に複数の空気 抜き孔37を設けて矢印Bのように空気を抜いて いる。このようにして貯液槽34に貯えられた各 液は多孔性液分配部材32により各電極に分配供 給される。一方点着孔36を連絡するプリッジ (第5図では図示せず。)により液Aは拡散し、 対向側から拡散してきた液と接触して電気的導通 を達成し各電極対間に閉回路を形成し各々の電極 対間に電位差を生じる。これを電位差測定装置 (図示せず)によりそれぞれの電極対の電気接続 端子部27(第3図で図示する)に接続して、1 操作で異なるイオンのイオン活量を同時にまたは **組次に測定するのである。なお、液供給孔を通し** て各遺種に供給される被量は10μ1~20μ1の 範囲である。

本発明を実施するための説明的な例を述べる。 固体電極は後述する従来公知の方法により作る ことができる。支持枠板28は電気絶録性を有し、 ある程度の硬質と好ましくは加工の容易な材料で あれば良く、固体電極を形成する絶象性支持体層 と同様にセルロースアセテート、ポリエチレンテ レフタレート、ピスフエノールAのポリカーポネ ート、ポリスチレン等のポリマーからなるシート または板、ガラス板、セラミツク板、または紙で 構成できる。水不浸透性郁材層30は粘着性両面 接着テープを用い電框26と複智用部材33を貼 着している。他に接着剤を用いた層として構成す ることもできる。多孔性散分配部材32はポーラ スで空気が抜けて液の移送が容易な親水性の天然 蝴維または少なくとも親水性表面を有する有機ポ リマー陶維からなる糸を用いて乗られた空隙を有 する轍物で、好ましくは包帯布、ガーゼ、合成ポ リマー雑 維、麻のかや地、寒冷紗、梠、更に親水 化処理を施したグラスフアイパ、石綿等も用いる 事ができる。多孔性液分配部材は界面活性剤で処 理したものを用いることができる。界面活性剤と して好ましいものはノニオン采界面活性剤であり、

好ましい処理方法として多孔性液分配部材を界面 活性剤水溶液に浸清後乾燥する方法や分配部材に 界面活性削水器液をスプレイ後乾燥する方法があ げられる。核智用部材33は貯液槽34を形成す るために比較的大きな孔が打抜成型されたポリス チレン等の前述の絶縁性支持体に用いられるポリ マーと同様のポリマーで、好ましくは酸化チョン **泰粉末等を混入させて不透明に推成されている** (後述する理由による)。上蓋35はポリエチレ ンテレフタレートフイルム39等の前述の絶録性 支持体に用いられるポリマーと同様のポリマニと、 その両面に貼着された粘着性両面接着テープ48 との3層構造よりなり、各層を貫いて1組の点着 孔36および複数の空気抜き孔37が設けられて いる。点着孔36および空気抜き孔37の口径は 例えば3 粒として設けるが、しかし1 組の点着孔 3 6 から複数の電極面に供給出来る充分な液量 (1つの電極面に10μℓ~20μℓ) が供給され るように更に口径を大きく構成してもよい。一方、 空気抜き孔37も本例よりも小さく或いは更に多

数数けてもよい。

本例では上蓋35上に複雑よりなる撚り糸状プ リッジ(以後、単化糸プリッジとする。)が設け られる構成としたが、3層構造の上蓋の何れかの 中間層間に内設するように設けることもできる。 また本発明の一態様は、多孔性ブリッジとして天 然機能または有機合成ポリマー機能よりなる維維 としてはポリアミド(ナイロン)機能、桶が好ま しい。前配上蓋35と被御用部材33の具体的製 造例として第6図に示すように液配用部材と上蓋 を1体の部材40としてモールド形成されたもの がある。この部材は表面に1組の点着孔36と復 *数の空気抜き孔37を有し、また2つの点着孔を 連絡する V 字簿 4 1 を備え、前記 V 字簿 4 1 の上、 内部、または底部に撚り糸状のブリッジ38が埋 め込まれるように設けられている。前配モールド 部材40の内部には前述したように2つの貯液槽 34を有し、前配点着孔36と空気抜き孔37が 貯液構34に連通している。貯液槽34内には前 述の通り多孔性液分配部材3.2が設けられている。

このよう K 液 着用部材と上蓋および ネブリッジを 一体構造に構成することで製造工程が 簡略化でき る。

また、本明細書では多孔性プリッジに細維より なる撚り糸状のブリッジを用いたが、本発明はこ れに限定するものでなく従来公知の全べての毛細 管プリンジを用いることもできる。例えば、本発 明者らによつて既に提案された混抄紙よりなるも のも用いることが出来る(脊髄昭 56-112030号)。 本明細書中記載の撚り糸状プリッジを用いること は、浸み込む液の拡散を1方向に限定でき、しか も点着液量が少なくてすむメリットを有するが、 特に重要なことは粘度の高い被検放、例えば全血 にも用いることが出来ることである。更に多孔性 液分配部材または貯液槽或いは点着孔を構成する ことで外部ブリッジが可能となる。即ち上述した ような何れかの液溜手段が欝じられているので液 点着後両液間を連絡するように多孔性プリッジを 架けて電気的導通を達成することができる。この 場合に用いる多孔性プリップとしては、例えばコ

字型の支持部材に張つた機能よりなる然り糸また は距離があげられる。さらに別の例として特顧昭 57-69933号明細書に開示されているよう な多孔性ブリッジを有する蓋形の部材が開閉可能 にとりつけられているイオン活量測定器具があげ られる。液電用部材33衰面の上蓋35は必ずし も設けなくてもよい。しかしそのような場合、貯 液槽内の液が蒸発し易いことに加えて液が全血の ような場合には美観的観点からも好ましいもので ない。

本発明を構成する他の想像として多孔性液分配部材で液溜用部材を兼ねたものがある。即ち第7 図に示すように前述した多孔性液分配部材として形成力に高材とした多孔性液分配部材とりを動きます。 また両面テープを用いることによっても同様の目的を達成することができる。

神廟昭58-211648 (21)

本発明に用いられる固体電極は従来公知の方法、例えば特顧昭 5 7 - 4 0 3 9 8 号に開示したのと 同様手段により作ることができる。即ち適当なな 気絶微性支持体、例えば高分子物質シートまたは フイルム上に導電性金属薄層を設ける。薄層の形成には真空蒸着法、無電解メッキ法等を用いることが出来る。支持体は一般に約100 μm~約500 μm の厚さで表面が平滑なものが望ましい。薄層は銀、白金、インジウム等の導電性を有し、空気 中で安定なものを用いることができる。この金属 薄層の端部に電気接続端子部を設ける場合には、更に積層される層に対しマスキングを行なう。

マスキング手段として、公知のレジストを強布してマスクする方法、「Research Disclosure」 結 # 1 9 4 4 5 (1 9 8 0 年 6 月号) に開示されているアルカリで除去できる被状レジストを塗布してマスクする方法、特開昭 5 6 - 3 3 5 3 7 号公報に開示されているニッケルまたはクロムの厚さ 5 nm ないし 2 0 nm の蒸着薄膜を設けてマスク

する方法、パラジウムの厚さ 1.5 mm ないし 1.5 nm の蒸着薄膜またはインジウムの 3 nm ないし 20 nm の蒸着薄膜を設けてマスクする方法、被 膜形成能を有し乾燥後の被膜剝離性を有する液状 レジスト、例えば、フロンマスクB(ポリ塩化ビ ニルを主成分とする液状レジスト。古藤産業製) 等が用いられる。電気接続端子部をマスキングし た金属薄層はその機余の部分の表面を必要に応じ その金属の水不溶性塩に変えられ、又はその金属 の水不溶性塩層を金属薄層の上に設ける。この水 不溶性塩は金属が銀の場合代表的には当該金属層 の金属のハロゲン化物すなわち、ハロゲン化銀で、 例えば当金属層を酸化剤(及び酸化剤にヘライド イオンが含まれない場合はハライドイオン)含有 組成物で被覆又は処理する。ロール被覆、浸渍、 積層又はブラッシ被覆のような慣用方法により、 酸化剤を銀へ適用することができる。燃化剤は酸 化剤含有酸器液(たとえば塩酸)のような鬱液中 に存在させることができる。

有用な酸化剤には、KCrO3 C&、K3[Fe(3+)(CN)6]、

「Handbook of Chemistry and Physics」、50 th Edition The Chemical Rubber Company、 1969年発行、第DIO9-114頁に、有用な酸化剤に関して更に詳しく記載されている。

用いる酸化剤の養は生成させるハロゲン化機層の厚さ化依存して可変であるが、好ましくは適用量は 0.0 1~2.0 9 / m² である。ハロゲン化機像としては塩化機像として砂酸である。また電気分解法、更にまた特開昭 5.2 - 1.4.2.5.8.4 号によれば、他の態機が開示されている。即ち有用な金属/金属塩(特に A 9 / A 9 X; X はハロゲン原子) 参照電極要素は、写真フィルムの製造に常用される技法を用いて製造できる。ボリエチレンテレフタレート支持体に細粒塩化線・ゼラチン乳剤の層を通常の

写真フィルム製造技法により塗布し、次いでその 塩化銀層を白黒現像液中で室礁白光条件下で5分 間現像し、この層を充分水洗し乾燥した後、前配 の如く塩化銀乳剤でオーパーコートする方法があ る。これら何れかの方法でハロゲン化処理された 電極膜の上に必要に応じて電位安定化のための 無電解質層が従来公知の方法で設けることが出来 る。参照電解質層の形成については、特開昭52 -142584号、米国特許第4.214.968号 および特開昭57-17852号明細書に開示の 技術を用いることが出来る。

イオン選択層は、特定のイオンを選択透過することができる層で、このイオン選択層も、従来公知の方法で設けることができる。例えば、イオンキャリヤーを供比器解させたものをパインダーと共に水不溶塩層または参照電解質層の上に塗布、乾燥させる。イオンキャリヤー設度は、一般に 0.0 5 g~1 0 g/m²、イオン選択層の厚さは、約 3 μm~約1 2 5 μm、 好ましくは 5 μm ~50 μm である。

持開昭58-211648 (22)

本発明に用いられるイオン選択原は、被検散および舞単液体がともに水性液体であるので、水不溶性でたければならない。イオン選択層はK不溶性であれば親水性でも疎水性でもよいが、好ましくは疎水性である。

本発明における固体電極を構成する物質としては、この分野において公知の電極に使用されているものと同じ物質を使用することができる。

イオン選択層として最も典型的なものは、イオンキャリヤー、イオンキャリヤー落族および辣水性有機パインダー(または、疎水性有機パインダーからなるマトリクス)から成るものである。イオンギャリヤーとしてはパリノマイシン、環式ポリニナン群、モネンシン類、クラミシン類、ノナクチン群、テトラフエニルボレート、環式ポリペプチド等がある。

イオンキャリヤー客棋としてはプロモフェニル フエニルエーテル、3 - メトキシフェニルフェニ ルエーテル、4 - メトキシフエニルフェニルエー テル、ジメテルフタレート、ジプテルフタレート、 ジオクテルフタレート、ジオクテルフエニルホス フエート、ピス(2 - エテルヘキシル)フタレー ト、オクテルジフエニルホスフェート、トリトリ ルホスフエート、ジプテルセパケート等がある。

疎水性有機パインダーとしては薄膜を形成し得る疎水性の天然又は合成高分子、例えば、セルロースエステル、ポリ塩化ピニル、ポリ塩化ピニルデン、ポリアクリロニトリル、ポリウレタン、ポリカルポネート、塩化ピニル、酢酸ピニルコポリマー等がある。

イオンキャリャー、イオンキャリャー溶媒、 疎水性有機パインダー、およびそれらからなるイオン選択層は、特開船 5 2 - 1 4 2 5 8 4、米国特許第 4,0 5 3,3 8 1 号、同第 4,1 7 1,2 4 6 号、同第 4,2 1 4,9 6 8 号各明細書および「Reseach Disclosure」 駐報文 & 1 6 1 1 3 (19 7 7 年9月号) に配載の物質および技術を用いることができる。

イオン選択層の材料として、イオン交換体を使

用することもできる。イオン交換体を用いる場合 には、イオン交換により、イオン含有溶液中のイ オン活性変化により生じた電位差応答を測定する ことになる。

イオン交換体は、カチオン性、アニオン性のいずれであつてもよい。本発明に使用しうる適当なイオン交換体及びこれらを用いるイオン選択層の形成は、特開昭 4 8 - 8 2 8 9 7 (年公昭 5 2 - 4 7 7 1 7) に詳述されている。

また、イオン選択層については、測定するイオンが、 K[®]、Na[®]、Ca^{2®}、HCO₃[®] の場合には必須なものであるが、測定するイオンが Cℓ[®] であり、電極が金属層として銀からなり、水不器性金属境層として塩化銀からなる構成をとる場合には、イオン選択層は不要である。その代りとして、セルロースエステル(例えば、セルロースアセテートブロビオネート、加水分解されたセルロースアセテートプロビオネート、加水分解されたセルロースアセテートプラビート等やそれらの混合エステル)などの時間昭55-89741に記載の物質;特別853-

7 2 6 2 2 中間 5 4 - 1 3 8 4 に記載のラテックス等から形成される層を、被検イオン透過性の保護層として設けてもよい。本明細書ではこの被検イオン透過性の保護層もイオン選択層に含める。

以上のようにして製造された個々の単電極をそ れぞれ2個からなる電極対として用いることがで きる。この2個からなる電極対における電気化学 的特性は同一である事が重要である。本発明の好 ましい一実施農様として、前述した本発明者られ よる等額昭57-40398号で提案された方法 により簡単に同一物性の電極対が構成され、しか も特別の希爾化処理手段を誇じる必要のない電極 対が構成できる。即ち、当該発明によれば、絶縁 性支持体化積層される電極構成層において、好ま しくはその最外層形成前に当該層上より金属層を 分断するスクラッチ処理を行なり事により電極対 を構成するものである。このスクラッチはナイフ 等の鋭利な刃物を用いて簡単に行なうことができ、 しかも分断された金異層間(電極間)の絶縁は完 全に達成でき、更に連続する最外層を被機するこ

特開昭58-211648(23)

とにより所謂外部ブリッジングによる虎下液から も保護された対構造の電極が得られるのである。

このようにして形成された電極を1チップ毎に 教断し異なるイオン選択層を有する固体電極を支 特枠板に埋め込み、液供給孔が打抜かれた両面デ ープを貼着し、多孔性液分配部材を内蔵し上蓋と 一体形成された液瘤用部材を1器具毎に貼着して 本発明のイオン活量測定器具を製造することが出 来る。

本発明は1度の複検液および標準液の点着だけ で同時に異なる種類のイオン活量が測定でき、し かも糸ブリッジを用いた場合には粘度の高い被検 液の測定をも可能としたイオン活量測定器具であ る

以下、本発明による実施例を記載する。 実施例1

厚さ180 μm のボリエチレンテレフタレート (PET) フィルムに、厚さ5000 A の銀層を蒸着 した連続蒸着膜を作り、幅28 mm、長さ1.8 mに 切断した。このフィルムの中央に深さ70 μm の 次に塩化ピニル・酢酸ピニル共重合体(ユニオンカーパイド社製 VYNS) 0.9 分、メチルトリオクチルアンモニウムクロリド(同仁薬化製カプリコート) 1.3 5 分、ジドデシルフタレート 0.0 5 分をメチルエチルケトン 5 分に溶解した溶液をつくり、上配の固体フィルム状電極の AFC 6 層上に塗布乾燥、厚さ 2 5 μm の塩素イオン用選択膜層を形成した。

次に両端部に参布されているマスク層を静かに はぎとり銀蒸着面からなる電気接続端子部を露出 させた。このものを巾6 gu づつの大きさに切断し、

塩素イオン側定用固体フイルム状電極を作製した。 実施例 2

実施例1の塩素イオン用選択膜にかえて、 VYNS 0.9 %、パリノマイシン33 %、ジオクチルフタレート 1.7 %、メチルエチルケトン5 %を用いてカリウムイオン用のイオン選択層を形成した。膜厚は30 μmになるように調整した。他は実施例1と同様にして、カリウムイオン側定用固体 フイルム状電極を作製した。

実施例 3

実施例1の塩素イオン用選択膨化かえて、VYNS 0.9 分、メチルモネンシン 0.4 分、ジオクチルセパケート 1.8 分、メチルエチルケトン 5 分を塗布 液としてナトリウムイオン用のイオン選択層を形成した。 膜厚は 2 5 μm となるように調整した。 他は実施例1と同様にして、ナトリウムイオン調 定用固体フィルム状電極を作製した。

実施例 4

実施例 $1 \sim 3$ と同様の方法によつて Na^{\odot} 、 K^{\odot} 及び $Ce^{(c)}$ イオン用のスクラッチを摘した一体型

の固体電極展を作製した。第3図に示すようなタテ28mm、ヨコ24mmの加熱成型したハイインパクトポリスチレン製支持枠板28の上に幅6mm、 長さ28mmに切断した3種類の固体フイルム状電極を配置した。

これとは別に第3図に示すように1組の点着孔36と2組の空気抜き孔37を有するプラスチック板35と2つの貯蔵槽34を有するプラスチック枠33を作り、両面接着テープにて両者を接着して上蓋を作製した。次いで、編4.5 mm、長さ18 mmの医療用ガーゼ片32を2枚を多孔性液分配部材として用い、上記上蓋の各貯液槽34中に抵入し、プラスチック板35に設けられた毛着孔及び空気抜き孔を下側から均一に扱う形で配置した。なお、プラスチック板33に設けられた孔の中1組の孔36は標準液点看孔と複検液点着孔をなし、他の2組の孔37は空気抜き孔をなしている

次に、6個の液供給孔をあらかじめ打ち抜いた 両面接着テープよりなる水不浸透性部材30を、

将開昭58-211648 (24)

各孔31が上記点着孔36や空気抜き孔37の位置と一致するように上記上産の下面(又は裏面)全面(但し、上蓋下面の4つのコーナー部または4つの周録配を除く)に貼り付けた。次に上番の上第(表側)の中央の点着孔36上に位置するようにナイロンのような糸からなる多孔性ブリッジ38を貼り付け、その両端を加熱したコテを用いて設着、固定した。

次に上記上裏裏面の両面接着テープ30の整型 紙をはぎとり、上蓋を支持枠28に固定されてい る固体フイルム状電番26上に第3図に示す状態 で配置し、圧着固定した。

最後に、上書の接着テープの四つのコーナー部 又は周線部で上置と支持枠を超音波にて熱溶融接 着して Na^{\bigoplus} 、 K^{\bigoplus} および $C\ell^{\bigoplus}$ イオン側定用ワン チップ型イオン活量測定器具を完成した。

冥施例 5

実施例 4 の方法によつて作製したイオン活量制定器具を用いて、コントロール血清中の N_e $^{\odot}$ K^{\oplus} $C\ell^{\bigodot}$ で基づく電位側定を行つた。標準数として

はパーサトール(VERSATOL®)を用い、被検液としてパーサトールA、及びパーサトールAA を、 実施例4の方法により作製したイオン活量制定器 具の中央点着孔に各60μ& をそれぞれ1回供給 した。オリオン社モデル901型イオンアナライ ザーにて、25℃、2分後の示差電位を制定した。 結果は第1表に示した通りであつた。

寒焰例 6

へパリン リチウムを抗凝固剤として採血した ウサギの全血 60 M & を被検液として実施例 5 と 同様にして中央点着孔に1回供給し2分後の示差 電位を実施例 5 と同様の方法によつて測定した。

結果は第2表Aの通りであつた。

更にこのウサギ全血を遠心分離して、赤血球を 沈降除去して得た血漿を被検液として、実施例 5 と同様にして1回点着による測定を実施した。結 果は第2表Bの通りであつた。

第 1 表

		77 1 10		
剛定	パーサトールA		パーサトールM	
对象イオン	御定值mV	表示值mEq/l	例定值mV	表示値 mEq/e
Na ⊕ K ⊕ C (⊝	- 3.0 + J 0.8 + 2.8	1 2 6 7.3 9 1	+ 1.3 -10.2 - 1.5	1 5 1 3.1 1 0 8

第 2 表

# G	剝定値 (mEq/ℓ)		
測定 対象イオン	A(全血)	B (血漿)	
NaŒ	145	147	
к⊙	5.3	5.6	
c ℓ⊕	109	107	

実施例 7

実施例4の医療用ガーゼにかえて、医療用包帯 をノニオン界面括性剤(ポリオキシエチレンノニ ルフエニルエーテル水溶液)で処理した布を分配 布(多孔性液分配部材)として用いたほかは実施 例4と同様にしてイオン活量測定器具を作割した。 実施例 5 と同様にしてコントロール血清中の N_a $\stackrel{\bigoplus}{}$ K $\stackrel{\bigoplus}{}$ C ℓ $\stackrel{\bigoplus}{}$ イオンについて実施例 5 と同様 な結果が得られた。

実施例 8

実施例4の医療用ガーゼにかえてラピアエヌ (テイジン製トリコット)を分配布として用いた 性かは実施例4と同様にしてイオン活量側定器具 を作製した。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明者等によつて先に提案した多項目のイオンのイオン活費測定器具を示す平面図および第2図はその断面図、第3図は本発明による1具体化を示す斜視概念図および第4図はその平面Pにおける断面図、第5図は本発明の1具体化例による測定の様子を説明する拡大図、第6図は本発明の1整様による部分斜視図、第7図は本発明の他の1態様による部分斜視図。

特開昭58-211648 (25)

2.6 … 固体電極 2.7 …電気接続端子部

2.8 … 支持枠板 3.0 … 水不浸透性部材瘤

3 1 … 核供給孔 3 2 … 多孔性液分配部材

3 3 ··· 救宿用部材 3 4 ··· 貯 被槽 3 5 ··· 上荟 3 6 ··· 点着孔

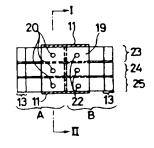
3.7 … 空気抜き孔 3.8 … 撚糸状プリッジ

4 0 …一体の部材 4 1 … 病

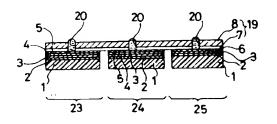
4.6 … 目づめ枠 4.7 … 多孔性液分配部材

代 理 人 弁理士(8107)佐々木 清 閣

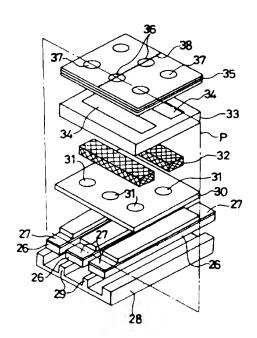
(ほか3名)



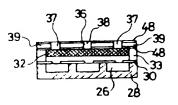
第 2 页



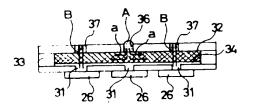
3 **#**



● ∠ 関



er 5 100



特開昭58-211648 (26)

